Untersuchungen an Ultrafeinfiltern

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Brunolf Brukner
aus Stralsund

Referent: Prof. Dr. R. Zsigmondy
Tag der mündlichen Prüfung: 5. August 1925

1926
Emil Dreyer's Buchdruckerei
Berlin SW 61

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

In Anbetracht der Wichtigkeit, die die Filtration zur Trennung von Kolloiden gewonnen hat, schien es wünschenswert, die hierzu geeigneten Ultrafeinfilter möglichst weitgehend zu charakterisieren. Es wurden hierbei sowohl theoretische wie praktische Gesichtspunkte in Betracht gezogen. Mit Rücksicht auf die von Zsigmondy entdeckte Erscheinung, daß Kongolösungen bei Gegenwart von Alkalisalzen oder auch in höherer Konzentration leichter durch die Filter hindurchgehen, wurde der Einfluß von Elektrolyten auf die Filter untersucht. Auch der Einfluß des Druckes auf die Filter wurde studiert. Dabei wurde auch die Filtration von Kolloiden und kristalloiden Lösungen verfolgt.

I. Der Einfluß der Eelektrolyte auf die Filtrationsgeschwindigkeit.

Duclaux und Errera haben beobachtet, daß Salzlösungen durch Filter aus Acetylzellulose schneller hindurchfließen als reines Wasser. Diese Erscheinung wurde auch an Ultrafeinfiltern Zsigmondys festgestellt, und es wurde der Einfluß verschiedener Elektrolyte studiert. Die Versuche sind in den Abbildungen 3 und 4 wiedergegeben.

Da die Methode, die Filtrationsgeschwindigkeit im Filtrationsapparat nach Zsigmondy zu bestimmen, der bei diesen Versuchen erwünschten Genauigkeit nicht entspricht, wurde ein Apparat gebaut, der es ermöglicht, die Filtrationsgeschwindigkeit auf $\pm 1\%$ genau zu bestimmen.

Apparat zur Messung der Filtrationsgeschwindigkeit.

Der Apparat ist in Abb. 1 dargestellt. Seine Hauptteile sind der Filtrationsapparat 1 nach Thiessen, das Saugrohr 3 und die Kapillare 4. Das zu prüfende Filter liegt auf der Siebplatte 6; die zu prüfende

Flüssigkeit muß sich auf beiden Seiten des Filters befinden und kann oberhalb des Filters durch das Rohr 12, unterhalb des Filters durch Heben und Senken des Quecksilbergefäßes 5 bei passender Stellung der Hähne 7, 8 und 9 gewechselt werden. Während der Messung ist nur Hahn 10 geöffnet. Durch Schließen von 10 und Oeffnen von 11 wird die Kapillare nach der Messung wieder entleert. Bei der Vernachlässigung

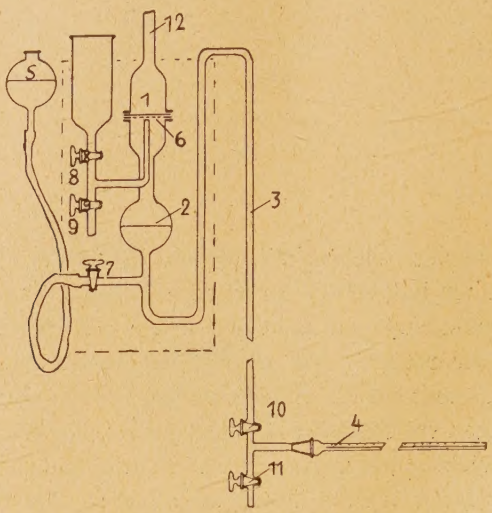

Abb. 1.

der kleinen Wassersäule zwischen Quecksilberniveau 2 und Flüssigkeitsniveau in 1 ist der auf das Filter wirkende Druck gleich der Höhe der Quecksilbersäule, gemessen vom Quecksilberniveau in Kugel 2 bis zur Kapillare 4.

Zur Bestimmung des Querschnitts der Kapillare wurde ein 372 mm langer Quecksilberfaden gewogen.

Wägegläschen + Quecksilber	25,738 g
Wägegläschen	14,103 g
Quecksilber	11,635 g

Der Faden nimmt einen Raum von $\frac{11{,}635}{13{,}54}$ [1]) $cm^3 = 0{,}859\ cm^3 = 859\ mm^3$ ein. Der Querschnitt der Kapillare $= \frac{859}{372} = 2{,}31\ mm^2$. Da die Kugel 4 cm Durchmesser und daher ihr größter Kreis eine Fläche von 1260 qmm besitzt, besteht zwischen beiden Flächen das Verhältnis

[1]) Dichte des Quecksilbers bei der Versuchstemperatur.

1260 : 2,3 = 550. Läuft der Quecksilberfaden in der Kapillare [2]) um 1 m vor, so fällt das Niveau in der Kugel um $^1/_{550}$ m = 2 mm. Das sind nur 0,4% der 480 mm langen Saughöhe. Mithin liegt die Aenderung des Druckes während der Filtration innerhalb sehr enger Fehlergrenzen. Der Durchmesser der wirksamen Filterfläche beträgt 18 mm. Die Fläche ist 225 qmm groß. Das Verhältnis von Filterfläche zu Kapillarquerschnitt ist 225 : 2,31 = 110. Man hat also die an der Kapillare abgelesene Geschwindigkeit durch 110 zu dividieren um die Geschwindigkeit im Filter zu erhalten. (Tab. 1.)

Ursprünglich war an Stelle der Filtrationseinrichtung 1 in Abb. 1 ein Apparat aus verzinntem Messing gebraucht worden. Jedoch verringerte ein feiner Oxydschlamm die Geschwindigkeit, auch war es unbedingt nötig, das Berühren [3]) und eine Lageänderung des Filters beim Auswechseln der Flüssigkeit zu vermeiden. Das Niveaugefäß 5 darf beim Wechseln der Lösung nur wenig angehoben werden, da sonst irreversible Dehnungen der Filtermembran verursacht werden, die den Wasserwert [4]) merklich verändern. Der innerhalb der gestrichelten Linie liegende Teil des Apparates wurde in einen auf 25° (± 0,1°) gehaltenen Thermostaten getaucht, um aus Temperaturänderungen hervorgehende Einflüsse auszuschalten. In diesem Teil des Apparates befanden sich ca. 50 ccm Quecksilber und Wasser bzw. wäßrige Lösung, die bei einer Temperaturänderung von 0,1° eine Raumänderung von $0{,}1 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 50 \cdot 10^3 =$ 0,9 cbmm erfuhren. Das verursachte also in der Kapillare 4 (Abb. 1) eine Meniskusverschiebung von 0,3 mm. Eine Veränderung der Temperatur des Arbeitsraumes um 1° verlängerte den Kapillarfaden um 1 mm. Während der Messung wurde niemals eine Temperaturänderung von mehr als 1° beobachtet. Die Summe, der durch Temperaturänderung innerhalb oder außerhalb des Thermostaten verursachten Fehler betrug also im Höchstfall 1,3 mm. Es wurde immer 200—300 mm Meniskusverschiebung abgelesen, so daß dieser Fehler etwa 0,6% betrug.

Messung der Filtrationsgeschwindigkeit.

Die Tabelle 1 (S. 6) zeigt die Filtrationsgeschwindigkeit für Wasser. Die Geschwindigkeit nimmt mit der Filtrationszeit zunächst ab bis sie sich auf einem bestimmten Werte nahezu konstant erhält. Diese Veränderung

[2]) Da stets über dieselbe Strecke der Kapillare beobachtet wurde, war Kalibrieren derselben nicht erforderlich.

[3]) Durch Berühren des Filters wird der Wasserwert des Filters bereits beeinflußt.

[4]) Unter Wasserwert versteht man die Zeit, in der 100 ccm Wasser durch ein Filter von 78 qcm Fläche bei 1 Atm. hindurchfließen.

des Filters ist immer dann zu beobachten, wenn ein Filter einem Drucke ausgesetzt wird und ist daher wohl auf dessen Wirkung zurückzuführen. Die Figur 1 ist unter Benutzung der Tabelle 1 gezeichnet. Und zwar ist für jede Versuchsstunde aus dieser Tabelle die Durchschnittsgeschwindigkeit ermittelt und in der Figur eingezeichnet. Man erkennt deutlich, daß sich die Filtrationsgeschwindigkeit während des Versuches einem konstanten Endwert nähert.

Tabelle 1.

Wasser.

Weg des Quecksilberfadens cm	Durchflußzeit Min.	Geschwindigkeit in der Kapillare cm/Min.	Geschwindigkeit im Filter μ/Min.
39,5	23,6	1,67	151
40,4	29,0	1,39	126
38,0	30,0	1,27	116
38,1	32,5	1,17	106
43,5	39,0	1,11	101
33,7	34,7	0,97	88
22,5	22,5	1,00	91
33,9	35,5	0,95	86
35,9	40,0	0,90	82
27,0	29,8	0,90	82
44,0	48,5	0,91	83
33,9	38,3	0,88	80
37,2	42,5	0,88	80
30,2	34,5	0,88	80

Die Figuren 2 und 3 zeigen die Kurven, die mit einem Filter vom Wasserwert[5]) 35 Min. mit Lösungen verschiedener Art aufgenommen wurden In diesen Kurven ist auf der Abszisse die Molarität der Lösung, auf der Ordinate die Filtrationsgeschwindigkeit aufgetragen. Dabei ist die Filtrationsgeschwindigkeit des Wassers als Einheit angenommen worden. Bei allen untersuchten Elektrolyten ist der Verlauf der Kurve insofern der gleiche, als bei geringem Elektrolytgehalt die Durchflußgeschwindigkeit höher ist als bei Wasser, während sie bei höherem Elektrolytgehalt entsprechend der abnehmenden Fluidität wieder sinkt. Bei einer Reihe von anderen Elektrolyten auch bei Natronlauge (Figur 4) und Schwefelsäure (Figur 5) wurde genau dasselbe gefunden.

Beschreibung der Ergebnisse.

Es ist auffällig, daß die Maxima bei den einzelnen Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen liegen, z. B. haben die Lösungen der

[5]) Siehe S. 5, Fußnote 4.

Alkali- und Ammonchloride (Figur 2) die höchsten Filtrationsgeschwindigkeiten bei höheren Konzentrationen als Lösungen der Erdalkalichloride.

Einen ähnlichen Einfluß scheint die Wertigkeit des Anions (Figur 3) auszuüben. Denn eine Reihe von mehrwertigen Anionen bedingen ein Maximum der Filtrationsgeschwindigkeit bei Lösungen geringerer Konzentration als eine Reihe von einwertigen. Die Auswertung dieser Befunde wird weiter unten versucht werden.

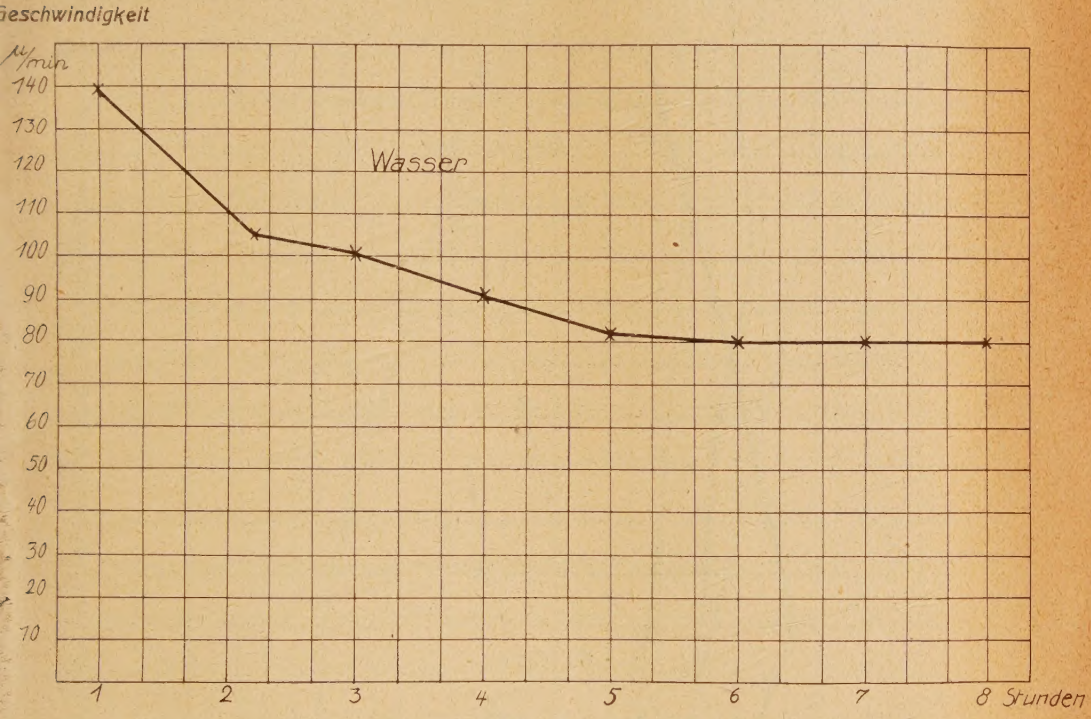

Fig. 1.

Figur 6 zeigt das Verhalten einer Zuckerlösung. In dieser Figur ist die Fluidität eingezeichnet. Die für das angewandte Filter bei Zuckerlösungen verschiedener Konzentration gefundenen Werte sind durch kleine Kreise hervorgehoben.

Hier liegt die Abhängikeit der Filtrationsgeschwindigkeit von der Konzentration erheblich einfacher, da die Geschwindigkeit im gleichen Sinne wie die Fluidität abnimmt.

Die Figuren 7—9 bringen in derselben Art zur Darstellung wie sich Elektrolytlösungen einem andern Filter (Wasserwert 3 Stunden) gegenüber verhalten. Bei diesem Filter konnte keine Beschleunigung der Filtration festgestellt werden.

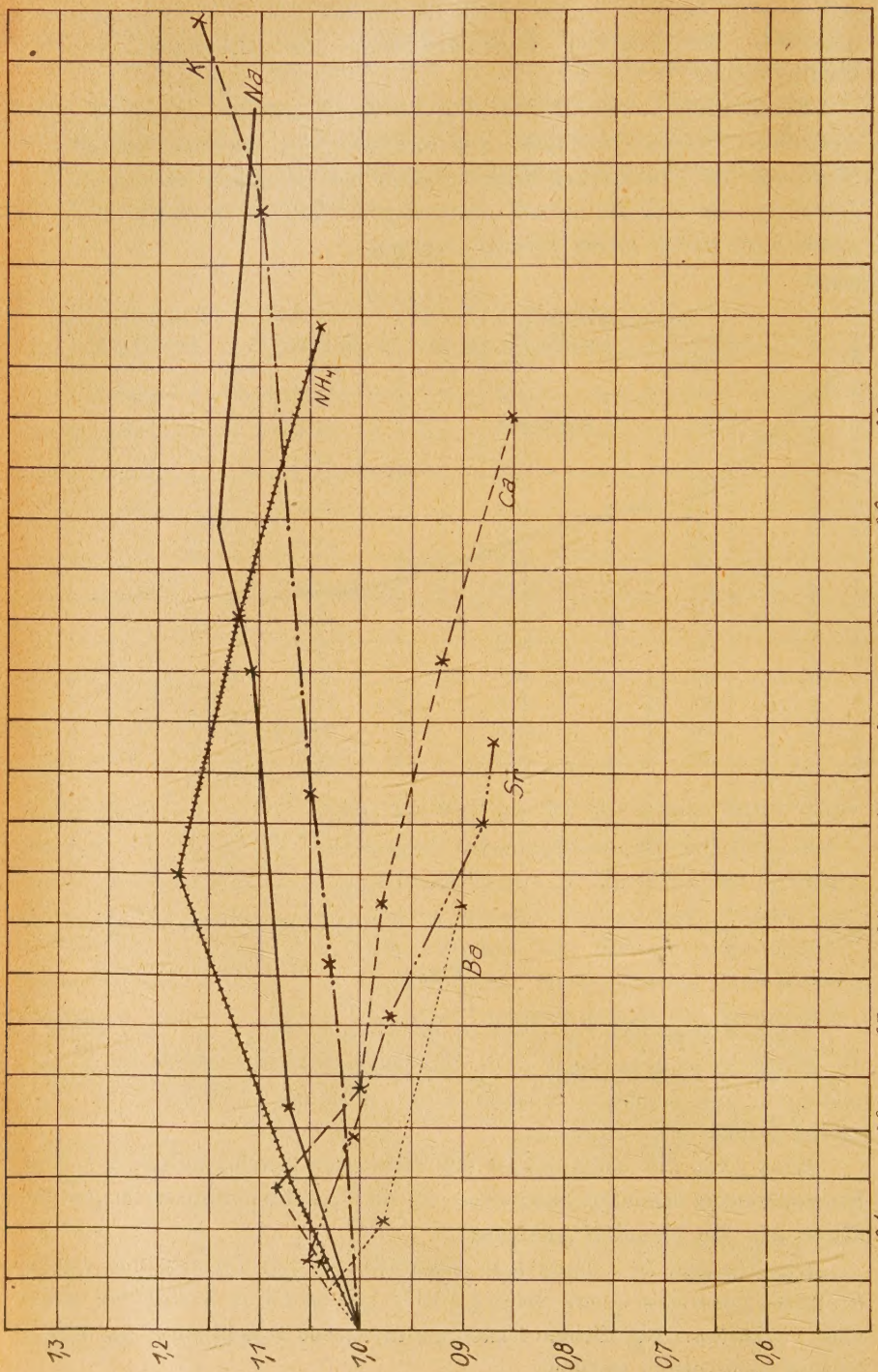

Fig. 2. Filtrationsgeschwindigkeiten von Chloriden.

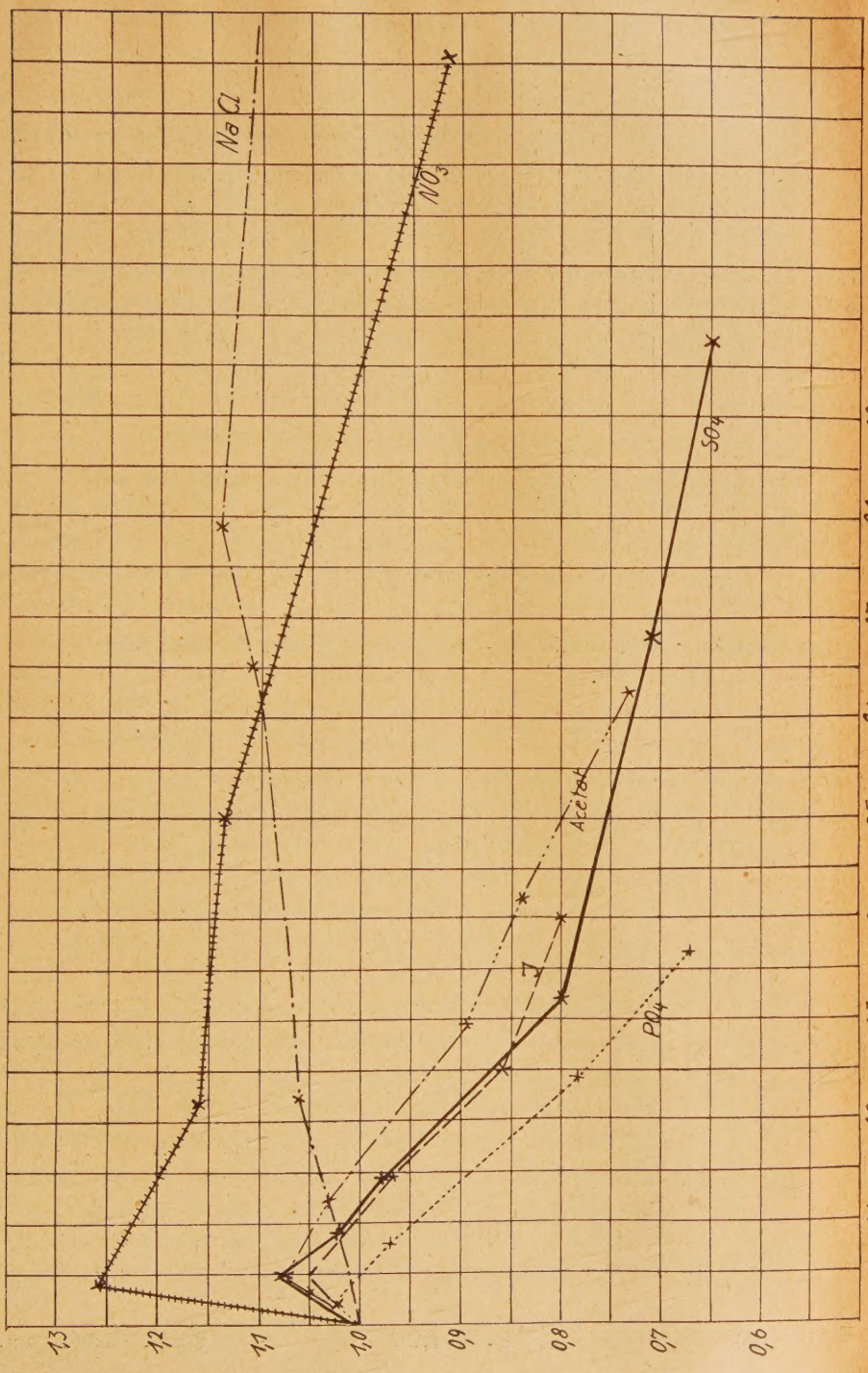

Fig. 3. Filtrationsgeschwindigkeiten von Natriumsalzen.

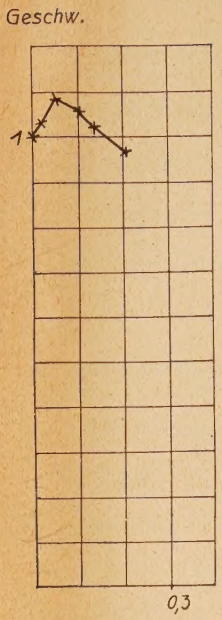

Fig. 4. H_2SO_4.

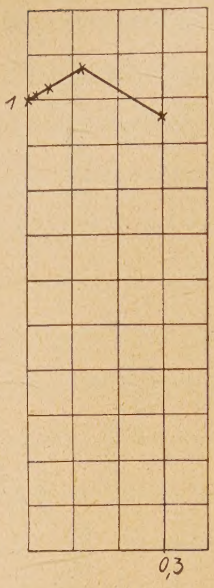

Fig. 5. NaOH.

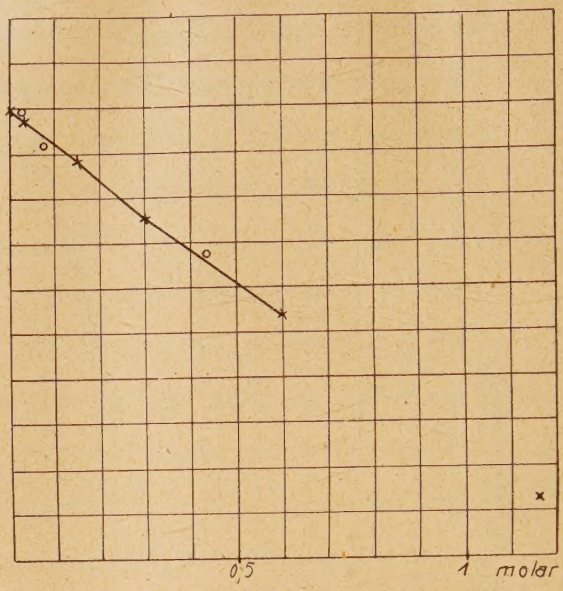

Fig. 6. Rohrzucker.

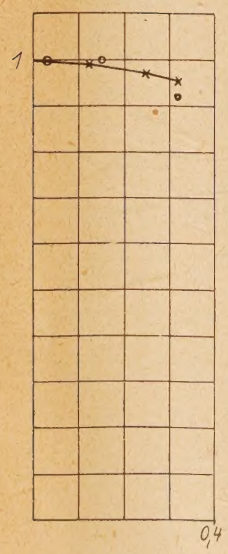

Fig. 7. NaCl.

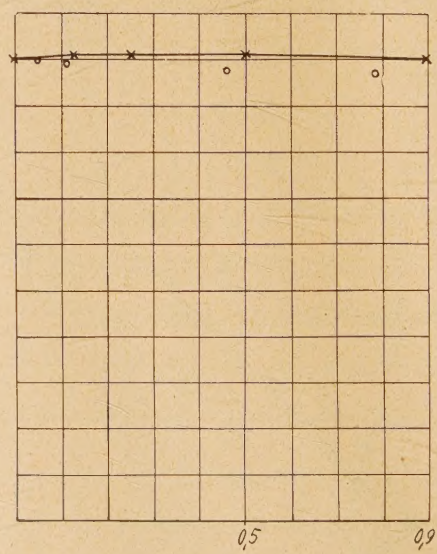

Fig. 8. KCl.

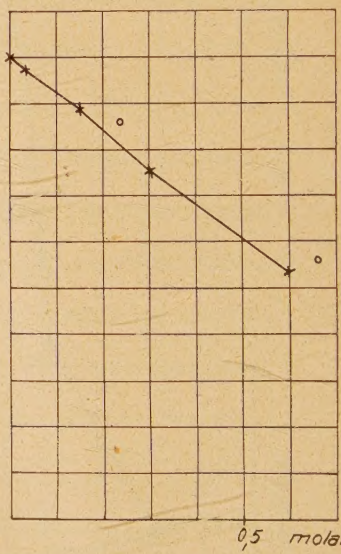

Fig. 9. Rohrzucker.

II. Größenänderung des Filters in wäßrigen Lösungen.

Messung der Dickenänderung.

Um zu prüfen, ob die angewandten Salzlösungen das Gefüge des Filters merklich verändern, wurde in der von Thiessen[6]) angegebenen Apparatur versucht, eine evtl. Dicken- und Längenänderung des Filters zu messen, die Rückschlüsse auf Strukturänderung des Filters gestatten würden. Zu diesem Zweck wurde ein Filter verschiedenen Salzlösungen ausgesetzt. Bei diesen Versuchen konnte eine Dickenänderung des Filters in keinem Falle beobachtet werden. Eine Aenderung von 1 μ wäre bemerkbar gewesen, daher muß die Aenderung bei der Dicke der benutzten Filter von 70 bzw. 130 μ kleiner als 1,4 bzw. 0,8 sein.

Messung der Längenänderung.

Da die Versuche die Dickenänderung zu messen, ergebnislos waren, wurde versucht etwaige Längenänderungen zu bestimmen. Dies gelang an einem etwa 4 cm langen Streifen des Ultrafeinfilters. Zu diesem Zwecke wurde ein 3—4 mm breiter Streifen in der Abb. 2 veranschaulichten Weise an einem Arm der Wage aufgehängt. Ein Uebergewicht von etwa 0,5 g hielt den Streifen gespannt. Der Streifen tauchte in ein Gefäß, das mit verschiedenen Flüssigkeiten angefüllt wurde. Wichtig ist eine sichere Aufstellung des Gefäßes und gute Befestigung des Filterstreifens. Die Verbindung bei *K* wurde verkittet. Der Filterstreifen *F* war zwischen verzinnten Messingplatten M_1 und M_2 festgeschraubt, und durch den Draht *D* an dem Wagebalken aufgehängt. Ein Skalenteil entsprach einer Längenänderung des aufgehängten Streifens von 2,1 μ, denn ein Deckgläschen von 0,167 mm Dicke ergab einen Ausschlag von 80 Skalenteilchen.[6])

Es wurden die schon vorher erwähnten Filter 1 und 2 untersucht. In allen Elektrolytlösungen, aber auch in der Zuckerlösung trat eine vollkommen reversible Schrumpfung des Filters ein. Filter 1 war 40, Filter 2 38 mm lang. In den Tabellen 2, 3 und 4 (S. 12) sind einige Ergebnisse bei Benutzung von Filter 1 zusammengestellt. Die Figuren 10 und 11 zeigen einige Beispiele in graphischer Darstellung. Figur 12 zeigt, daß man dieselben Werte unabhängig von der Richtung der Konzentrationsänderung wiederfindet. Figur 12 ist mit Filter 2 aufgenommen.

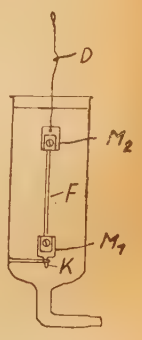

Abb. 2.

[6]) P. A. Thiessen u. C. Carius, Ergänzungsband zur Kolloidztschr. 1925, 36, S. 245.

Tabelle 2.

Kaliumchlorid.

Normalität	Ausschlag	Skalenteile	Schrumpfung μ	Schrumpfung $^0/_{00}$
0,00	739,0	0,0	0,0	0,00
0,18	741,0	1,5	3,2	0,08
0,48	738,5	1,1	2,1	0,05
0,82	737,0	2,5	5,2	0,13
1,39	734,0	5,5	10,5	0,26
1,78	732,5	7,0	14,7	0,37
2,21	730,0	9,5	19,9	0,50
0,00	739,5	0,0	0,0	0,00

Tabelle 3.

Na_2SO_4.

Normalität	Ausschlag	Skalenteile	Schrumpfung μ	Schrumpfung $^0/_{00}$
0,00	739,5	0,0	0,0	0,00
0,69	372,0	8,0	16,8	0,42
0,55	733,0	7,0	14,7	0,37
0,41	734,0	6,0	12,6	0,31
0,32	735,5	4,5	9,5	0,24
0,28	736,0	4,0	8,4	0,21
0,18	737,0	3,0	6,3	0,16
0,00	739,5			
0,00	740,2			

Tabelle 4.

Rohrzucker

Normalität	Ausschlag	Skalenteile	Schrumpfung μ	Schrumpfung $^0/_{00}$
0,87	748,0	2,0	4,2	0,10
1,57	747,0	3,0	6,3	0,16
0,0	750,0	0,0	0,0	0,00

Diskussion der Messungsergebnisse.

Es zeigt sich, daß die Schrumpfung eine lineare Funktion der Konzentration ist und keinerlei Maximum zeigt.

Demnach sind die beim Filtrieren von Elektrolytlösungen festgestellten Maxima der Durchflußgeschwindigkeiten anscheinend nicht auf eine merkliche Gefügeänderung des Filters zurückzuführen. Wie bereits angedeutet, hat die Wertigkeit der Ionen in den untersuchten Lösungen einen Einfluß auf die Lage der Maxima. Und zwar bedingen einwertige Ionen bei höheren Konzentrationen liegende Maxima als mehrwertige [7])

[7]) Bei Ferri- und Aluminiumchlorid hätte man erwartet, daß die Maxima der Filtrationsgeschwindigkeit bei geringeren Konzentrationen liegen als bei den zweiwertigen Ionen. Der Versuch zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Man kann dies Verhalten vielleicht darauf zurückführen, daß die Fe- und Al-Salze durch Hydrolyse gebildete kolloide Oxyde und Säure enthalten, die die Filtrationsgeschwindigkeit zu beeinflussen vermögen.

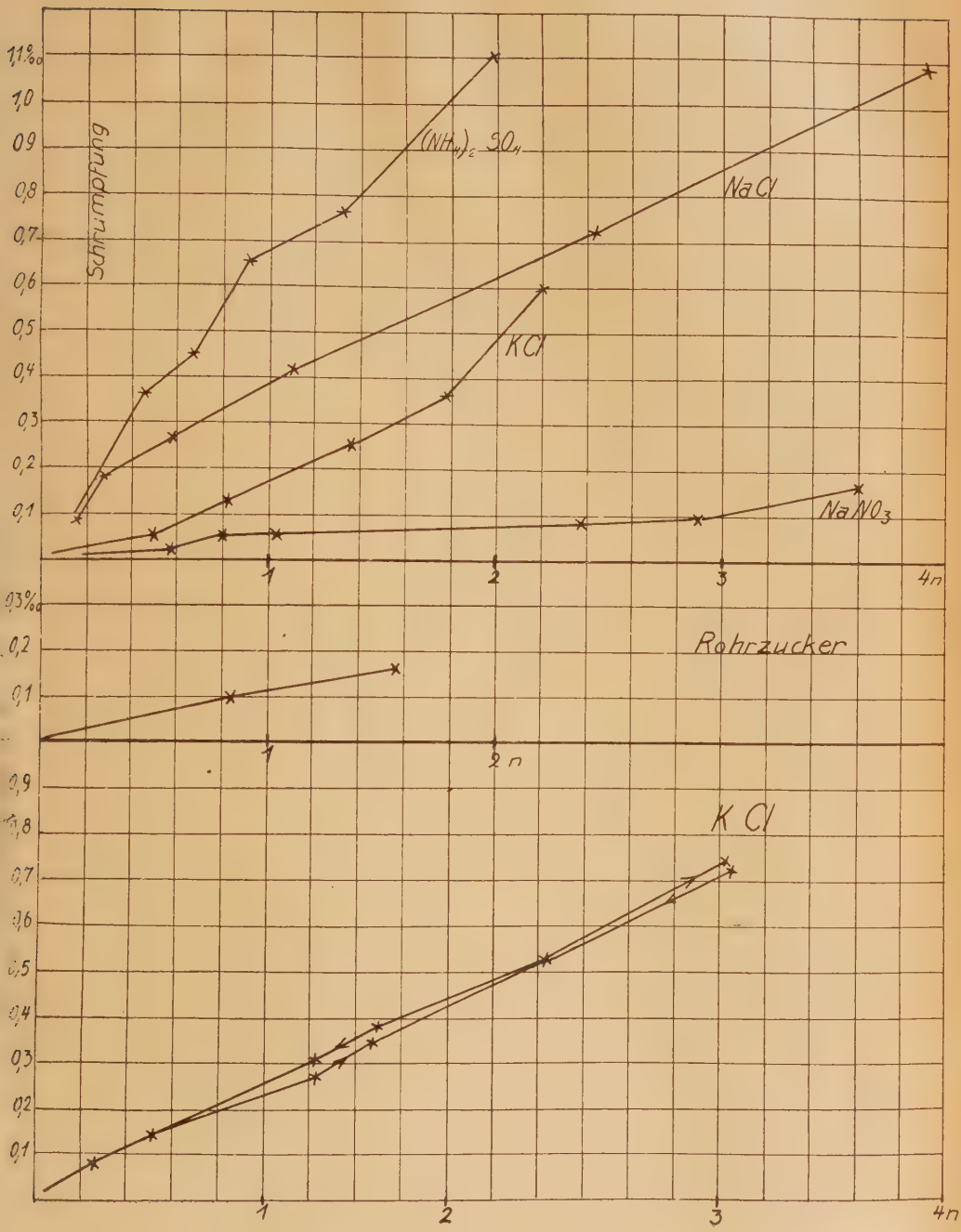

Fig. 12.

Fig. 11.

Fig. 10.

Besonders deutlich tritt dieser Einfluß in Abhängigkeit von den Kationen hervor. Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß diese die elektrische Ladung des Filters verändern. In engem Zusammenhange damit steht die Möglichkeit, daß die an den Porenwänden der Filter adsorbierte Wasserschicht von den einzelnen Ionen verschiedenartig beeinflußt wird. Dafür spricht auch, daß bei den am wenigsten hydratisierten Ionen der Abfall der Filtrationsgeschwindigkeit erst bei erheblich höheren Konzentrationen liegt als bei stärker hydratisierten Ionen.

Bei den Anionen (Figur 3) tritt der Einfluß der Wertigkeit nicht so deutlich in Erscheinung. Hier treten vielmehr die maximalen Filtrationsgeschwindigkeiten bei einer Reihe verschiedenwertiger Ionen bei annähernd gleichen relativ niedrigen Konzentrationen auf. Die Anionen scheinen demgemäß überhaupt einen weniger charakterisierten Einfluß auf die Ultrafilter auszuüben.

Es scheint bemerkenswert, daß die Beobachtungen der Ioneneinflüsse nicht für alle Filter gelten. Denn bei einem anderen Feinfilter fielen die Filtrationsgeschwindigkeiten ähnlich wie bei Zuckerlösungen mit der Fluidität der Lösung. (Fig. 7 u. 8)

III. Ueber Filtration von Kolloiden und kristalloiden wäßrigen Lösungen.

Apparatur.

In den folgenden Untersuchungen wurde zunächst der De Haën sche Druckfiltrationsapparat benutzt. Jedoch stellte sich im Laufe der Zeit die Zweckmäßigkeit einiger Aenderungen heraus.[8]) Die Abb. 3 zeigt den Apparat, er besteht aus Haube H, Siebplatten S, Rührwerk r und dem Fuß F_1 und F_2 in Abb. 6. Der Fuß F_1 ist am Tisch festgeschraubt. Der Dreifuß F_2 ist im Fuß F_1 bei der Bedienung des Apparates gegen Drehung gesichert. Die Siebplatte S ist etwa 14 mm stark. Der größte Lochkreis hat 56 mm Durchmesser, so daß man vorteilhaft Papierfilter von 6 cm Durchmesser als Unterfilter benutzt. Die Haube hat 270 ccm Fassungsraum und 64 mm Durchmesser. Die Siebplatte ist auf der Oberseite völlig glatt. Die geteilte und mit eingedrehten Rillen versehene Siebplatte des De Haënschen Apparates zerschnitt bei hohem Druck die Filter. Da auch mit dieser glatten Siebplatte völlige Abdichtung selbst bei 120 Atm. bequem erreicht wird, ist die glatte Siebplatte ein großer Vorzug, da sie die Filter sehr schont. Wir konnten mehr als 20 Untersuchungen mit einem Filter machen. 9 Schraubenbolzen aus nichtrostendem V_2A-Stahl drücken Haube und Siebplatte zusammen. Die im Flansch der Haube ein-

[8]) Siehe Brukner u. Overbeck, Festschrift d. Koll.-Ztschr., Bd. 36, S. 192.

gedrehten Rillen verhüten, daß der Vulkanfiberring herausgedrückt wird. Siebplatte und Haube sind aus Bronze (Apparateguß) und an allen Stellen, die mit Lösung in Berührung kommen können, gut verzinnt. Auf dem Apparat wird ein Manometer, das an einem Membranventilgehäuse befestigt ist, angeschraubt. Nach dem Auffüllen des Filtrationsapparates mit Preßluft, Stickstoff oder Kohlensäure werden die Ventile geschlossen. Die Bombe kann dann gelöst und anderweitig benutzt werden. Der Druck im Filtrierapparat sinkt mit der abfiltrierten Flüssigkeitsmenge.

Der Rührer besteht aus dem Träger *G*, der mittels einer Führungsbuchse auf dem eingeschaubten Röhrchen *F* gelagert ist. Der Träger trägt unten einen Quersteg *Q*, der sich einige zehntel Millimeter über

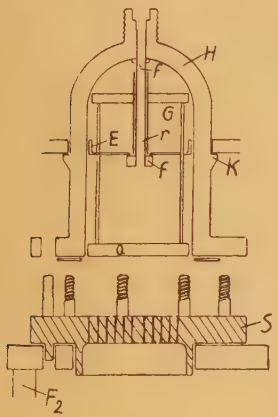

Abb. 3.

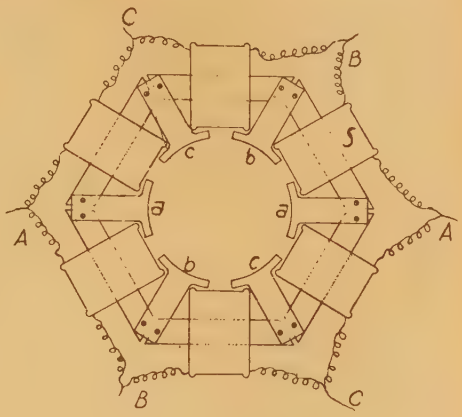

Abb. 4.

dem Filter bewegt. Der Eisenanker E ist gesondert drehbar. Er wird durch ein sich drehendes magnetisches Feld mit Hilfe des Spulenkranzes in Bewegung gesetzt. Der Anker schlägt bei jedem einzelnen Stromstoß an das Verbindungsgestänge zwischen Träger und Querstab und dreht diesen um 60°. Jeder Anschlag des Eisenankers an das Gestänge des Rührers ist hörbar, so daß man auch bei geschlossenem Apparat hören kann ob der Rührer sich dreht.

Der Spulenkranz (Abb. 4) besteht aus einem Ring aus Weicheisen mit den Polschuhpaaren *a*, *b*, *c* und 6 Spulen *S*. Jede Spule hat 180 Ohm Widerstand, so daß bei 220 Volt Klemmenspannung der Gesamtstromverbrauch 180 Watt beträgt. Der Strom wird nacheinander bei *AA*, bei *BB* und *CC* eingeführt, so daß sich entsprechend bei *aa*, *bb* und *cc* magnetische Pole ausbilden, die den Anker in ihr Feld hineinziehen. Der Spulenkranz ruht auf dem Kranz *K* (Abb. 3). Der Stromwechsel wird durch eine passend gebaute Verteilerscheibe bewerkstelligt, die durch

einen Motor angetrieben die verschiedensten Drehgeschwindigkeiten des Rührwerks ermöglicht.

Druckapparat, Spulenkranz und Verteilerscheibe werden von der Firma Sartorius, Göttingen, hergestellt.

Schon von Bechold war ein Filtrationsapparat mit Rührwerk konstruiert worden, jedoch bewegt Bechold seinen Rührer durch eine Stopfbuchse hindurch, eine Methode, die sehr viel Mühe für die Abdichtung erfordert und bei höheren Drucken, wenn die Stopfbuchse nicht unhandlich lang gewählt wird, überhaupt versagt. Bei der beschriebenen elektromagnetischen Rührung fallen diese Schwierigkeiten fort und man kann auch bei sehr hohen Drucken die zu filtrierende Flüssigkeit unbesorgt rühren.

Auch ein anderes rotierendes elektromagnetisches Rührwerk wurde benutzt. Es unterscheidet sich von dem beschriebenen dadurch, daß an Stelle des festliegenden Spulenkranzes ein rotierendes Magnetpaar verwandt wurde.

Mit diesem Rührwerk ließ sich eine Geschwindigkeit bis zu 70 Touren in der Minute auch bei zähflüssigen Lösungen erreichen.

Anwendung des Filtrationsapparates.

Filtration von Blutserum.

Die Figur 13 zeigt die Kurven, die mit diesem Apparat mit Schweineserum aufgenommen wurden. Die Untersuchungen wurden in Gemeinschaft mit Uhlenbruck ausgeführt. Aus den Kurven, die die Filtrationsgeschwindigkeiten bei Drucken von 1, 10, 25 und 60 Atm. ohne Rührung darstellen, geht hervor, daß bei gleichbleibendem Druck die Filtrationsgeschwindigkeit sehr rasch abnimmt und schließlich fast gleich 0 wird. Mit Rührung dagegen kann man bei fast gleichbleibender Filtrationsgeschwindigkeit das Serum so weit eindicken, daß nur eine zähe Eiweißhaut zurückbleibt. Außerdem sieht man, daß die Filtrationsgeschwindigkeit nicht proportional zum Druck sondern weit weniger zunimmt.

Nach 7 Stunden ist bei Verwendung des Rührwerkes bei einem Verhältnis der Drucke von 1 : 10 : 25 : 60 das Verhältnis der geförderten Wassermengen 1 : 1,6 : 2,6 : 3. Diese Erscheinung ist auf Aenderung des Filters zurückzuführen und tritt besonders bei leicht durchlässigen Filtern von lockerem Gefüge hervor. Die oberen 4 Kurven der Figur 13 zeigen, daß die Filtration durch Rührung wesentlich gebessert wird. Auch sieht man, daß mit zunehmender Rührgeschwindigkeit die Filtrationsgeschwindigkeit wächst.

Den Einfluß der Rührung auf die Saugultrafiltration zeigt Figur 14. Starker Rückgang der Geschwindigkeit ohne Rührung und wenig ver-

ringerte Geschwindigkeit mit Rührung sind auch hier das Zeichen für den Wert des Rührwerks.

Die bei der Filtration des Serums gestellten Aufgaben sind verschiedener Art. Die häufigste wird die sein, eine gewisse Menge von

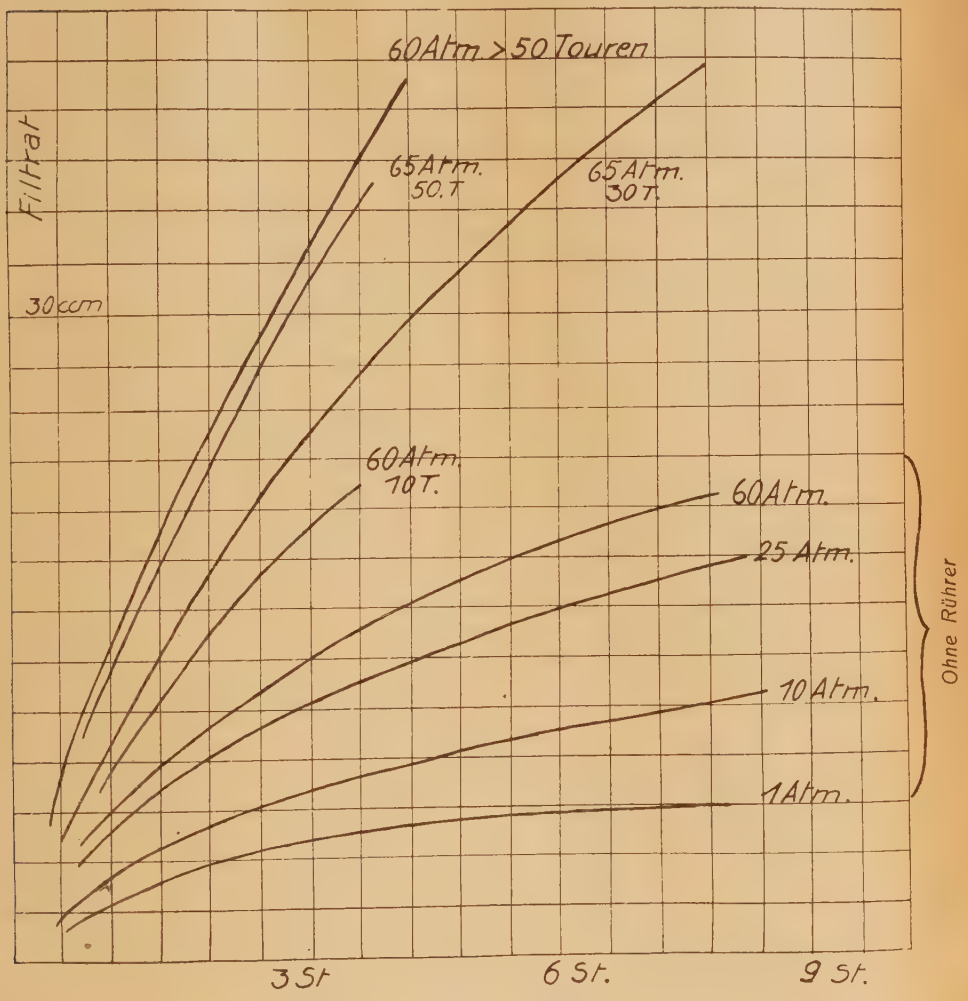

Fig. 13. Filtration von Blutserum.

Blutserum um einen gegebenen Prozentsatz einzuengen oder eine bestimmte Menge eiweißfreien Filtrats abzufiltrieren. Zur Prüfung des Filters auf Eiweißdichtigkeit wurden 50 ccm einer 1% igen Lösung von Kongorot bis auf 25 ccm abfiltriert, wobei sich die Kongolösung konzentriert. Blieb dabei das Filter kongodicht, so war es nach bereits früher

vielfach gemachten und auch hier von neuem bestätigten Erfahrungen auch eiweißdicht.[9]) Das Filter hat gewissermaßen seine Konzentrationsschwelle, durch die seine Dichte gekennzeichnet ist.

Bei einem gut arbeitenden Filter ist das Ultrafiltrat von Blutserum völlig klar. Nach einiger Zeit trübt es sich meistens durch ausfallende Phosphate.

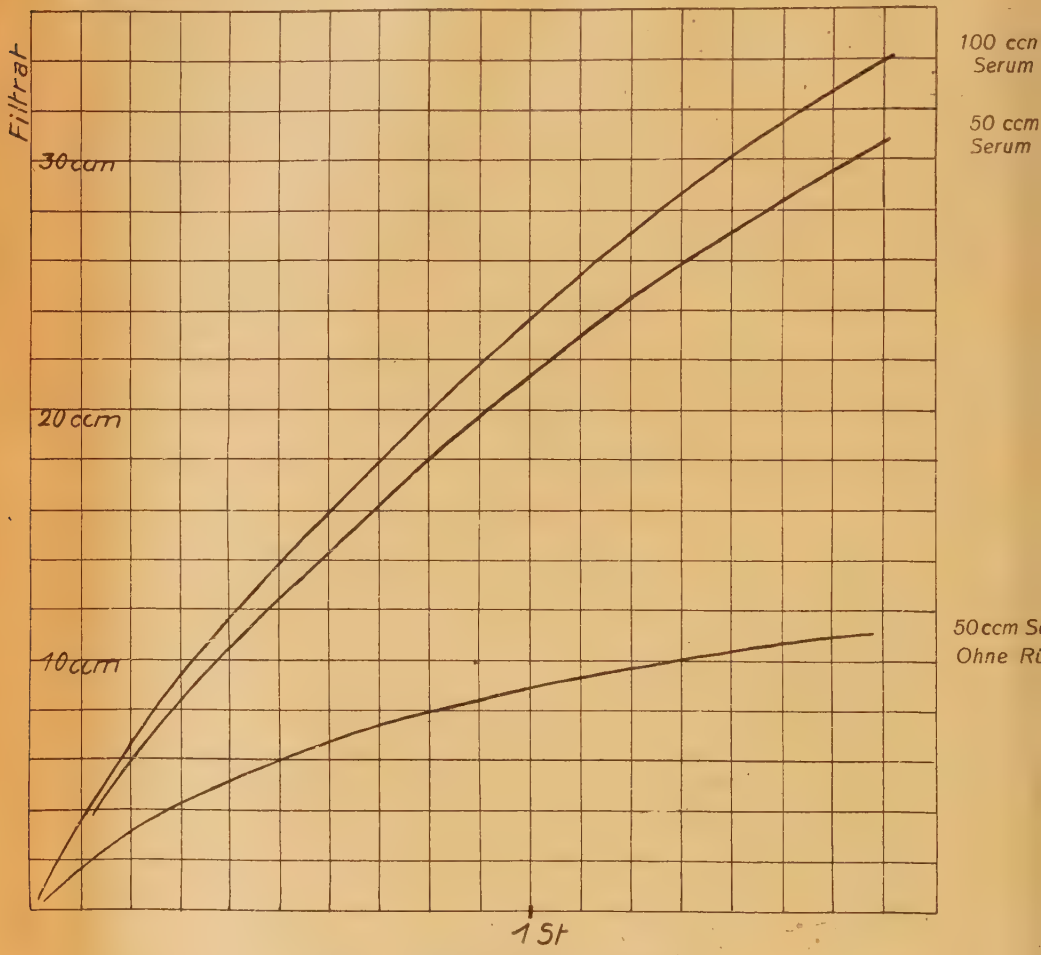

Fig. 14. Saugfiltration (Blutserum).

Bei der Druckfiltration, besonders bei hohen Drucken, zeigen die Filter hinsichtlich ihrer Eiweißdichte einige Besonderheiten. Zunächst

[9]) Die Probe auf Eiweiß im Ultrafiltrat wurde im allgemeinen mit Sulfosalycilsäure vorgenommen, jedoch wurden zur Prüfung gelegentlich auch die andern Eiweißproben (Biuret, Trichloressigsäure und Ferrocyankalium) herangezogen.

läßt sich die Beobachtung machen, daß Filter, die unter 1 Atm. Druck eiweißdurchlässig sind, unter einem Druck von 25 oder 50 Atm. eiweißdicht werden. Die Ursache hiervon könnte einmal in der Bildung einer Eiweißhaut auf dem Filter liegen. Da sich die Beobachtung jedoch auch

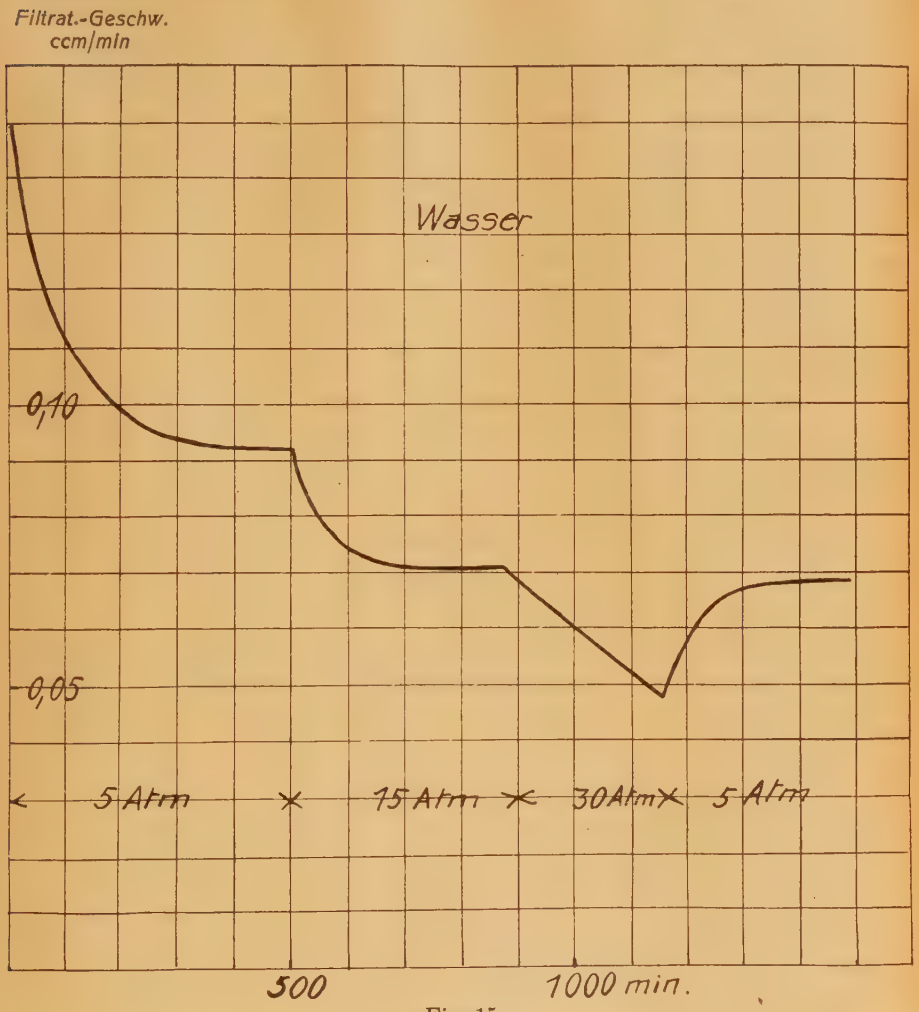

Fig. 15.

bei Anwendung der Rührvorrichtung machen läßt, so dürfte das Wesentlichere die Veränderung des Filters bei hohem Druck sein, denn auch bei der Filtration von Wasser verringert sich die Filtrationsgeschwindigkeit. Wahrscheinlich werden dabei die Poren des Filters verengt.

Die Veränderung des Filters unter Einwirkung verschiedener Drucke ist durch die Figur 15 dargelegt. Es wurde Wasser bei ver-

schiedenen Drucken filtriert. Als Ordinate ist die Filtrationsgeschwindigkeit in Kubikzentimetern pro Minute gewählt, als Abszisse die Zeit in Minuten. Dabei sind die gemessenen Werte der Filtrationsgeschwindigkeit jedes Mal nach dem Poiseuille'schen Gesetz[10]) auf den Druck von 1 Atm. umgerechnet, d. h. die gemessenen Filtrationsgeschwindigkeiten sind durch den Versuchsdruck (in Atm. gemessen) dividiert. Die Kurve bezieht sich auf ein rasch filtrierendes Filter von lockerem Gefüge (Wasserwert 15 Min.).

Aus dem Verlauf der Kurve läßt sich entnehmen: 1. Beim Durchpressen von destilliertem Wasser bei verschiedenen Drucken nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit stark ab und erreicht schließlich einen konstanten Wert. Das Filter wird also durch den Druck anscheinend zusammengepreßt und verdichtet sich. 2. Der Grad der Veränderung des Filters hängt von der Zeit ab, während der der erhöhte Druck auf das Filter einwirkt. Von einer bestimmten Zeit ab ändert sich die Filterdichte nicht mehr. 3. Die Veränderung des Filters ist, wie der letzte Teil der Figur 11 zeigt, nur zum Teil reversibel. Das Filter ist also teils elastisch, teils plastisch komprimierbar. 4. Dichte Filter werden unter der Einwirkung des Druckes weniger stark verändert als locker gefügte Feinfilter, wofür folgende Tabelle angeführt sei.

Tabelle 5.

Wasserwert des Filters bei 1 Atm.	Wasserwert des Filters nach $^1/_2$ stündiger Einwirkung von 50 Atm.	Wasserwert in Bruchteilen des ursprünglichen Wertes nach der Druckwirkung
$2^1/_2$	30	0,083
$4^2/_3$	30	0,151
12	54	0,222
33	50	0,665

Eine weitere bei der Serumfiltration zuweilen gestellte Aufgabe wäre die, in kurzer Zeit möglichst viel zu filtrieren. Als optimale Zahl bei der Saugfiltration fanden wir bei völliger Eiweißfreiheit des Filtrats unter Verwendung der Zsigmondyschen Ultrafeinfilter mit 78 qcm Filterfläche 12,5 ccm pro Stunde. Zur Einengung von 50 ccm Serum auf das halbe Volumen wurden zwei Stunden benötigt. Bei der Druckfiltration stellte eine stündliche Leistung von 18 ccm, die nach 5 Stunden auf 12 ccm gesunken war, das Optimum unter Anwendung der Rührung dar. (Die Filterfläche war hierbei nur ein Drittel so groß wie bei der Saugfiltration.) Die Eindickung des Serums läßt sich mit der Saugfiltration auf etwa 60—70% Ultrafiltrat, also auf etwa ein Drittel des ursprüng-

[10]) Kohlrausch, 12. Aufl., S. 264.

lichen Volumens treiben. Die für manche Zwecke erforderliche weitere Einengung gelingt nur mit dem Druckfilter. Als Endresultat erhält man die gesamten Kolloide des Serums in Form einer gelatinösen festen, mehrere Millimeter dicken Platte, die sich ohne Verlust vom Filter abziehen läßt.

Die Ultrafiltration wurde bereits von Bechold[11]) dazu verwandt, die Eiweißkörper in verschiedene Fraktionen zu zerlegen. Die von uns gewonnenen Resultate zeigen wie außerordentlich schwierig es ist, eine Angabe über die Porengröße des Filters zu machen, da insbesondere bei hohen Drucken das Filter sich ständig ändert, ohne daß diese Veränderungen völlig reversibel sind. Ganz anders verhalten sich dagegen die Membranfilter, die ein wohl definierbares Porenvolumen und Porengröße haben. Die nachfolgende Figur 16 läßt erkennen, daß die am Wasserwert gemessene Filterdichte nur in sehr unvollständigem Maße darüber Aufschluß gibt, wie sich das Filter unter hohem Druck bezüglich seiner Filtrationsgeschwindigkeit beim Serum, sowie bezüglich seiner Eiweißdichte verhalten wird: Das Dreiminutenfilter wird unter 50 Atm. Druck so stark gepreßt und verengt anscheinend seine Poren so stark, daß seine Filtrationsgeschwindigkeit weit hinter der von ursprünglich viel dichteren Filtern (2 und 6 Stunden Wasserwert) zurückbleibt.

Es ist schwer zu beurteilen, wieweit diese einer Fraktionierung der Eiweißkörper entgegenstehenden Schwierigkeiten auch bei anderen Filtersorten in Erscheinung treten, doch hat bereits Bechold sie erkannt, und die von mir in Gemeinschaft mit Uhlenbruck*) ausgeführten Versuche zeigen, daß sie bei Anwendung hoher Drucke noch erheblich gesteigert werden.

Es wurde versucht, die Eiweißkörper des Serums von Elektrolyten zu befreien, indem von 100 ccm Serum das Ultrafiltrat eiweißfrei abgepreßt wurde. Der Rückstand wurde in 100 ccm destilliertem Wasser aufgelöst und die nicht ultrafiltrierbaren Bestandteile des Serums, im wesentlichen also die Eiweißkörper, einer viermaligen Waschung im Filtrationsapparat unterzogen, die nach zwei Tagen beendet war. Das Ultrafiltrat zeigte bei der letzten Filtrationswaschung einen konstanten Interferometerwert, der einer 0,008%igen NaCl-Lösung entsprechen würde, bei einer Leitfähigkeit von $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ Ohm. Der Größenordnung nach war also die Leitfähigkeit des Filtrats destilliertem Wasser gleichzusetzen. Es zeigt sich also, daß man die Kolloide in diesem Filtrationsapparat weitgehend von den Elektrolyten befreien kann.

---

[11]) H. Bechold, Die Kolloide in Biol. u. Med.

*) Z. f. Biol., Bd. 83, 1925, S. 586.

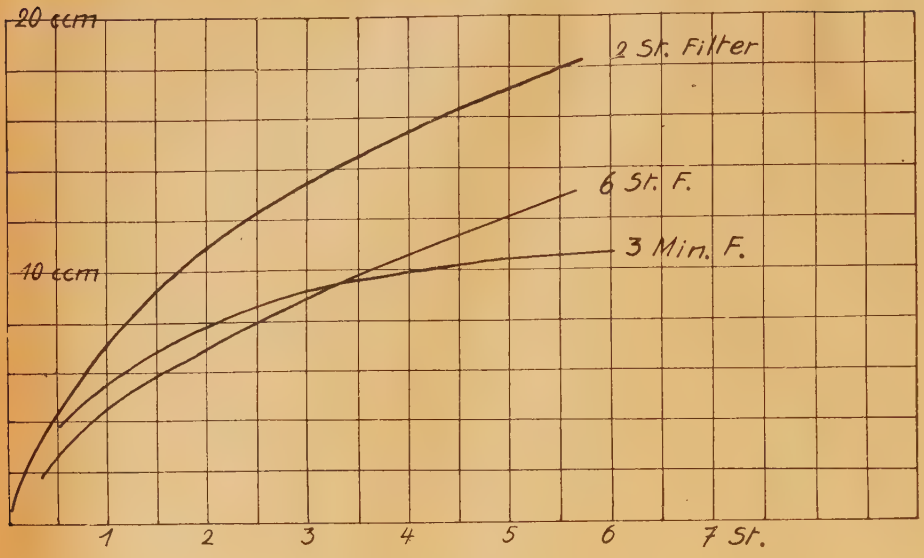

Fig. 16.

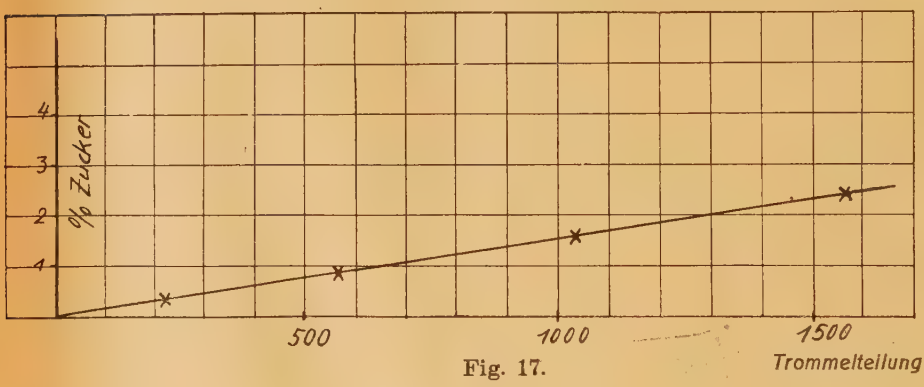

Fig. 17.

Filtration von Milch.

Auch Milch läßt sich ultrafiltrieren, wie bereits von Bechold[12]) gezeigt wurde.

Bei einem Druck von 100—80 Atm. wurden bei 15 Touren des Rührwerks in der Minute in 14 Stunden 90 ccm Ultrafiltrat erhalten. Der Rückstand bestand aus einer Haut und der sehr verdickten Milch. Das Ultrafiltrat war vollkommen eiweißfrei und trübte sich nach kurzer Zeit durch Ausfallen der Phosphate. Das Ultrafiltrat hat schwachgelbe Farbe, wie sie auch den Molken eigentümlich ist.

[12]) Bechold, Die Kolloide in Biol. u. Med.

Filtration von Karamellösung.

Bei der Herstellung von Karamel nach dem Vorgange Grahams[13]) war zur völligen Befreiung von Zucker eine etwa fünfwöchige Dialyse nötig. Mit dem Filtrationsapparat kommt ohne Anwendung des Rührwerks die Filtration nach den ersten beiden Stunden durch die Bildung einer Karamelhaut beinahe völlig zum Stillstand. Jedoch läßt sich auch in diesem Falle durch Rühren die Geschwindigkeit der Filtration bis zur Entstehung des Karamelgels nahezu konstant erhalten (15 ccm pro Stunde bei 80 Atm.). Das erste Filtrat des Karamels, das schwachgelb gefärbt ist, hinterläßt beim Eindampfen einen bitteren Rückstand, während bekanntlich das Karamel selbst geschmacklos ist.

Filtration von Kristalloiden.

Filtration durch Ultrafeinfilter.

Es wurde eine Reihe von Versuchen gemacht, Kristalloide, besonders Rohrzucker und Raffinose, durch Ultrafeinfilter zurückzuhalten. Fast alle Versuche schlugen fehl.

Jedoch konnte bei einem nicht imprägnierten Filter, und zwar dem einzigen aller im Laufe der Untersuchungen ausprobierten Filter, das ohne Imprägnierung bereits Zucker anreicherte, folgendes merkwürdige Verhalten beobachtet werden: Es zeigte sich nämlich, daß die einzelnen Anteile des Filtrats sehr verschiedenen Zuckergehalt hatten. Es wurde hierbei eine Melasselösung von 22,5% Trockensubstanz durch ein „Ces"-filter filtriert. Die einzelnen an der Siebplatte hängenden Tropfen wurden abgenommen und einzeln im Refraktometer untersucht. Die Tropfen zeigten folgenden Gehalt an Trockensubstanz:

7,6% 9,3 4,8 1,6 3,2 0,5 1,3 0,9 7,0.

Zwischendurch wurden mehrere Kubikzentimeter Filtrat gesammelt und darin dreimal im Abstand von 6—12 Stunden, die 7—14 ccm Filtrat ergaben, der Trockengehalt des gemischten Filtrats zu 4,8% ermittelt.

Filtration durch Niederschlagsmembranen.

Bechold[14]) versuchte durch Imprägnieren einer Tonzelle mit Ferrozyankupfer nach dem Vorgange Pfeffers ein Kristalloidfilter herzustellen, jedoch blieb dieser Versuch erfolglos. Auch der Versuch Becholds, ein Eisessigkollodiumfilter durch eine Niederschlagsmembran zu dichten, mißlang.

---

[13]) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 1905, S. 35.

[14]) Ztschr. f. physik. Chem. 1907, Bd. 60, S. 283.

Es gelingt jedoch leicht, wie in den folgenden Versuchen gezeigt wird, Membranen verschiedener Art, Pergamentpapier und Ultrafeinfilter Zsigmondys mit einer Niederschlagsmembran zu versehen und so ein Kristalloidfilter herzustellen.

Zur Imprägnierung wurde die Membran von der einen Seite einer Ferrozyankaliumlösung, von der andern Seite einer Kupfersulfatlösung ausgesetzt. Dabei bildet sich genau wie in der Pfefferschen Tonzelle in der Membran ein nahezu zuckerdichtes Filter aus.

Herstellung der Niederschlagsmembran.

Um eine gute Niederschlagsmembran zu erhalten, ist es wichtig, daß beide Seiten des Pergaments von der Flüssigkeit vollständig bespült werden. Die anfänglichen Schwierigkeiten, die sich dem Versuche, die ganze Membran der Wirkung der Flüssigkeit auszusetzen, entgegenstellten, wurden durch den in Abb. 5 dargestellten Apparat überwunden.

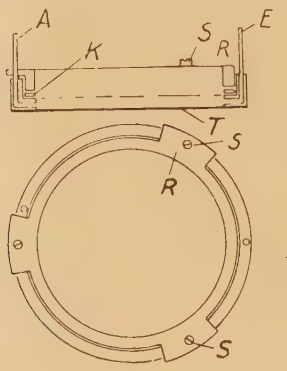

Abb. 5.

Der Apparat besteht aus einem Metallteller T, in den die Membran vermittels des Ringes R durch die Schrauben S eingespannt wird. Der Kautschukring K dient zur Dichtung, die Röhrchen A und E zum Füllen. Stellt man den Apparat so, daß E unten und A oben ist, so kann man den Apparat mit der Lösung beschicken, wobei die Luft vollständig bei A entweicht. Nach dem Füllen des Raumes wird der Apparat wieder horizontal gestellt und nun auch die Oberseite der Membran mit der gewählten Lösung übergossen.

Untersuchung der Filtrate.

Da die Konzentrationen der Filtrate sehr klein waren, wurde das Interferometer zur Gehaltsbestimmung benutzt. Die Eichkurve des Interferometers für Rohrzuckerlösungen ist in Figur 17 dargestellt.

Beschreibung eines imprägnierten Filters.

Es wurde ein Ultrafilter vom Wasserwert 40 Stunden in dem beschriebenen Apparat 5 Tage lang mit Kupfersulfatlösung (0,85%) und Ferrozyankaliumlösung (1,25%) imprägniert. Der Wasserwert stieg von 40 Stunden auf 174 Stunden. Es wurden aus einer Lösung mit 0,1%

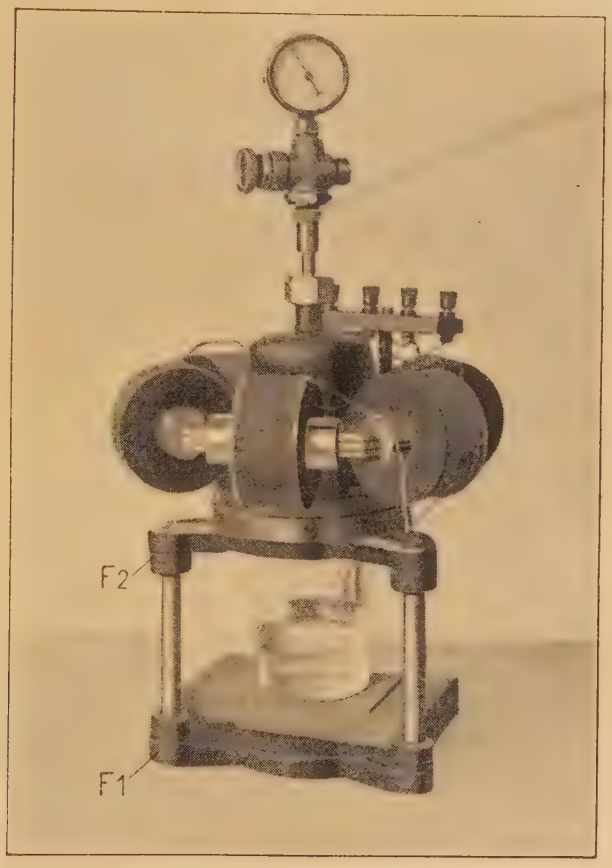

Abb. 6.

Zucker bei 20 Atm. 2 ccm je Stunde und im ganzen 28 ccm Filtrat erhalten. Im Rückstand hatte sich der Zucker von 0,10 bis zu 0,18% angereichert.

1 qcm des Filters vom Gewicht 3,9 mg wurde verascht. Es enthielt 0,75 mg Asche, bestehend aus CuO und Fe_2O_3. Die Membran muß daher aus $0{,}75 \cdot \frac{339}{239} = 1{,}06$ mg Ferrozyankupfer bestehen. Bei einem spezifischen Gewicht der Niederschlagsmembran von 2 sind das etwa 0,002 ccm.

Die Dicke der halbdurchlässigen Membran wäre daher, dichteste Packung vorausgesetzt, etwa 20 μ.

Folgende beiden Tabellen 6 und 7 sind mit verschiedenen Filtern aufgenommen und zeigen den Zusammenhang der Konzentration zu der zu filtrierenden Lösung mit der des Filtrats. Im Rückstand war eine Anreicherung des Zuckers zu beobachten.

Tabelle 6.

Druck 20 Atm. — Zuckerlösungen.

Konzentration der Lösung %	Konzentration des Filtrats %	ccm/St. bei 28 cm²
0,0	0,00	4,00
0,1	0,01	2,00
6,3	0,45	0,40
15,0	1,20	0,05

Tabelle 7.

Druck 20 Atm. — Zuckerlösungen.

Konzentration der Lösung %	Konzentration des Filtrats %
0,1	0,04
0,2	0,06
0,5	0,13
1,0	0,23
2,0	0,54
4,0	1,50

Aus Tabelle 8 sieht man, daß nur bei großen Molekülen eine Anreicherung in der Lösung bei der Filtration bemerkbar ist, während bei der Osmose durch Niederschlagsmembranen, wie Collander[15]) zeigte, Abstufungen von Wasser zu Methylalkohol, zu Acetamid, zu Glyzerin usw. beobachtet werden.

Tabelle 8.

Druck 5 Atm. 1 ccm je Stunde.

	Konzentration der Lösung %	Konzentration des Filtrats %
Raffinose	1,0	0,15
Saccharose	1,0	0,23
Galactose	1,0	0,63
Glyzerin	1,0	1,00
Harnstoff	1,0	1,00
Bariumchlorid . . .	1,0	1,00
Arsenige Säure . .	0,1	0,10

[15]) Kolloidchem. Beihefte Bd. 19, S. 98.

Der Einfluß des Druckes auf die Konzentration ist in Tabelle 9a wiedergegeben. Mit wachsendem Druck steigt die Konzentration des Filtrates.

Tabelle 9a.

Druck	Konzentration der Lösung	Konzentration des Filtrats	Zeit	Menge	Geschwindigkeit
Atm.	% Sacch.	%	Std.	ccm	ccm/Stunden
5	1	0,01	46	11	0,24
10	1	0,02	21	12	0,29
25	1	0,03	24	41	0,34

In Tabelle 9a und 9b ist die Geschwindigkeit stets nach Poiseuille auf den Druck von 5 Atm. umgerechnet. Tabelle 9b ist mit demselben Filter wie Tabelle 9a aufgenommen worden, das Filter ist im Laufe von 7 sich über 13 Tage erstreckender Versuche etwas durchlässiger geworden. Es wurde ein 6 Tage lang imprägniertes Filter benutzt.

Tabelle 9b.

Druck 5 Atm.

	Konzentration der Lösung	Konzentration des Filtrats	Zeit	Menge	Geschwindigkeit
	%	%	Std.	ccm	ccm/Std.
Harnstoff . .	1	1,00	48	18	0,26
Glyzerin . . .	1	1,00	72	20	0,28
$BaCl_2$	1	1,00	40	10	0,25
Galactose . .	1	0,45	48	17	0,35
Saccharose .	1	0,15	24	9	0,37

Es ist bemerkenswert, daß bei der Filtration der Stoffe, die vom Filter zurückgehalten werden, die größte Filtrationsgeschwindigkeit beobachtet wurde. Um den zeitlichen Verlauf der Entstehung einer Niederschlagsmembran zu verfolgen, wurde die Einwirkung der Membranbildner zu verschiedenen Zeiten unterbrochen. Als Träger wurde Pergament benutzt. Die Versuche sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

Druck 25 Atm.

Dauer der Imprägnierung	Filtrationsgeschwindigkeit	Durchlässigkeit des Filters
10 Min.	12 ccm/Std.	kongodurchlässig
20 „	9 „	„
70 „	9 „	„
90 „	10 „	„
16 Std.	3 „	undurchlässig.

Tabelle 11.

6 Stunden. Pergament. 1 %ige Zuckerlösung.

Druck Atm.	Filtrat % Zucker	Menge ccm	Zeit Std.	ccm/Std.
25	0,68	13,0	17	0,76
50	0,96	8,0	5	0,80
75	1,00	4,5	2	0,75
25	1,00	15,0	15	1,00
20	1,00	40,0	50	1,00

Tabelle 12.

14 Stunden. Pergament.

Atm.	Filtrat % Zucker	ccm	Std.	ccm/St.
25	0,39	11	16	0,7
50	0,62	6	5	0,6
75	0,76	3	2	0,5
25	0,72	9	15	0,6
20	0,72	22	50	0,6

Tabelle 13.

20 Stunden. Pergament.

Atm.	Filtrat % Zucker	ccm	Std.	ccm/Std.
25	0,30	5,0	17	0,29
50	0,29	3,5	5	0,35
50	0,35	13,0	18	0,36
75	0,43	9,0	9	0,33
75	0,55	13,0	13	0,33

Tabelle 14.

44 Stunden. Pergament.

Atm.	Filtrat % Zucker	ccm	Std.	ccm/Std.
25	0,55	5,0	17	0,29
50	0,56	3,5	5	0,35
50	0,70	13,0	18	0,36
75	0,81	9,0	9	0,33
75	0,91	14,0	13	0,36

Tabelle 15.

20 Stunden. Feinfilter.

Atm.	Filtrat % Zucker	ccm	Std.	ccm/Std.
25	0,06	20	15	1,30
25	0,11	27	24	1,10
25	0,18	5	6	0,84

Da für alkalische Lösungen die Eisenphosphatmembran empfohlen wird, wurden auch damit Versuche angestellt. Es wurde die Imprägnierung mit einer 10%igen Eisenchloridlösung und einer 8%igen Natriumphosphatlösung vorgenommen. Zur Filtration wurde eine 1%ige Zuckerlösung benutzt. Zu den Versuchen in den Tabellen 10—14 wurden Pergamentmembranen benutzt, die 6, 14, 20 und 44 Stunden lang imprägniert waren. Tabelle 15 ist mit einem 20 Stunden lang imprägnierten Feinfilter aufgestellt. Die Geschwindigkeiten sind auf 25 Atm. umgerechnet (siehe S. 20 Fußn. 10).

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Versuche 10—15 zusammengestellt.

Tabelle 16.

Dauer der Imprägnierung	ccm/Std.	Filtrat %
Pergament 6 Stunden	0,86	0,68
Pergament 14 Stunden	0,60	0.39
Pergament 20 Stunden	0,33	0,30
Pergament 44 Stunden	0,36	0,55
Feinfilter 20 Stunden	1,15	0,18
Pergament nicht imprägn.	1,60	1,00

Aus Tabelle 16 geht deutlich die Ueberlegenheit des imprägnierten Ultrafeinfilters über das imprägnierte Pergament hervor. Nach etwa 15 Stunden hatte die Membran bereits ihre höchste Dichte erreicht. Voraussetzung für eine gute Imprägnierung von Feinfiltern ist, daß sie schon selbst ziemlich dicht sind. Es ist in keinem einzigen Falle gelungen, ein Feinfilter, dessen Wasserwert kleiner als 36 Stunden war, gut zu imprägnieren.

Es wurde versucht, die Niederschlagsmembranen unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes weiter zu dichten. Morse und Frazer[16]) war es gelungen, Tonzellen für osmotische Messungen auf diesem Wege bis zu Drucken von 200 Atm. vollständig zuckerdicht zu halten. Es lag nahe, auch bei diesen Membranen die Morsesche Versuchsanordnung zu probieren. Jedoch trat der gewünschte Erfolg nicht ein.

Da es auf keine Art gelungen war, die Membranen gegen Zucker ganz undurchlässig zu machen, sollte geprüft werden, ob etwa nur einzelne Stellen des Filters durchlässig sind. Es wurde daher das oberste Unterlegfilter, das trocken in den Filtrationsapparat eingelegt war, nur so kurze Zeit der unter Druck stehenden Zuckerlösung ausgesetzt, daß es zwar eben durch das Filtrat angefeuchtet war, aber noch keine nennenswerten Mengen hindurchgelassen hatte. Das Filter wurde getrocknet,

[16]) American Chem. Journ. 34, 1, 1905.

in 1%iger α-Naphthollösung gebadet, schwach getrocknet und mit konz. Schwefelsäure übergossen. Auf diese Art konnte bei keiner Membran ein Unterschied in der Durchlässigkeit verschiedener Stellen der Membran festgestellt werden. (Versetzt man eine wäßrige Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer α-Naphthollösung und unterschichtet sie mit H_2SO_4, so zeigt ein violetter Ring die Gegenwart von Zucker an. Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß auf Filtrierpapier aufgespritzte Zuckertröpfchen sich bei der vorher beschriebenen Behandlung durch fleckige Blaufärbung zu erkennen geben, bevor noch der aus dem Filtermaterial in der Schwefelsäure entstehende Traubenzucker das ganze Filter verfärbt.)

Filtration von Rübenzuckermelasse.

Durch ein „Ces"filter wurde eine Melasselösung mit 5,5% Trockenstoff und dem Reinheitsquotienten [17]) 61 filtriert. Sie ergab bei einem Druck von 75 Atm. in 45 Stunden 10 ccm eines Filtrats vom Reinheitsquotienten 50 bei einer Gesamttrockensubstanz von 2,6%. Der Farbstoffgehalt in der Trockensubstanz wurde durch Vergleich mit verdünnten Melassen als innerhalb der Grenzen von $^1/_{50}$—$^1/_{10}$ des ursprünglichen liegend gefunden und durch Vergleich mit reiner Karamellösung zu 0,01—0,04% ermittelt. Da Karamel durch Mineralsalze, Salz- und Schwefelsäure (nicht durch Salpetersäure) ausgefällt wird, wurde versucht, auch den in das Melasselösung enthaltene Karamel zu fällen. Dies gelang jedoch nicht und es liegt die Vermutung nahe, daß sich ein Schutzkolloid in der Melasse befindet, eine Auffassung, die darin eine Stütze findet, daß aus einem Ultrafiltrat der Melasse [18]), das mit einer Lösung von Karamel versetzt wurde, dieses nach Zusatz von Salzsäure ausflockte. Es deckt sich damit die Beobachtung, daß Melasselösung auch auf kolloides Gold eine, wenn auch geringe, Schutzwirkung ausübt.

Ein Filter, hergestellt durch 20stündiges Imprägnieren von Pergamentpapier mit Eisenphosphat, wurde benutzt, um Melasse mit 9,5% Trockenstoff zu filtrieren. Der Rückstand hatte 11,9%, das Filtrat 2% Trockenstoff. Das Filtrat war klar und hatte etwa $^1/_8$ der färbenden Bestandteile der Melasse. Die Filtrationsgeschwindigkeit war in der ersten Stunde bei 70 Atm. Druck 8 ccm/St. Im 3 Tagen konnten ohne Rührung bei 60 Atm. nur noch 16 ccm Filtrat gewonnen werden. Die Filtration von Melasse durch ein 85 Minutenfilter ergab bei nicht meßbar veränderter Konzentration ein klares Filtrat. Oberflächenspannung und

[17]) Unter Reinheitsquotient versteht man den Zuckergehalt der Trockensubstanz in Prozenten.

[18]) Das Ultrafiltrat enthält keine Schutzkolloide mehr.

Fluidität waren etwas größer geworden. Der Rückstand bestand aus einem schwarzen Schleim, der in Wasser eine schmutzig weiße Suspension ergab. Die Farbintensität hatte sich gegen die der ursprünglichen Melasse wenig geändert. Durch Rühren ließ sich die Filtrationsgeschwindigkeit beinahe konstant erhalten. Auch durch Membranfilter lassen sich die trübenden Bestandteile der Melasse abfiltrieren.

Ein 6 Stunden lang imprägniertes Pergamentpapier ergab aus einer Melasselösung von 9,8% Trockenstoff ein Filtrat mit nur 2,1%. Selbst unter dem Immersionsultramikroskop waren keine Ultramikronen mehr sichtbar. Das schwach gelb gefärbte Filtrat zeigte hier nur noch einen intensiv blauen Amikronenkegel. (Der Amikronenkegel ist ein im Ultramikroskop sichtbarer Tyndallkegel, in dem Einzelteilchen nicht wahrnehmbar sind.) Es ist bemerkenswert, daß das Filter, das bereits Zucker in großer Menge zurückhält, eine Lösung durchläßt, die optisch nicht leer ist.

Zusammenfassung.

1. An einer Reihe verschiedener Elektrolytlösungen wurde die Ultrafiltrationsgeschwindigkeit durch Ultrafeinfilter gemessen. Es zeigt sich, daß die Filtrationsgeschwindigkeit bei verdünnten Lösungen größer ist, als bei reinem Wasser. Für jeden untersuchten Elektrolyten wurde ein Maximum der Filtrationsgeschwindigkeit gefunden. Die Lage des Maximums scheint mit der Wertigkeit der Kationen im Zusammenhang zu stehen. Bei Konzentrationen jenseits der Maxima fällt die Filtrationsgeschwindigkeit mit der Fluidität etwa linear.

2. Die unter 1 beschriebene Erscheinung konnte bei einem anderen Feinfilter nicht aufgefunden werden. Dieses ergab vielmehr Filtrationsgeschwindigkeiten, die den Fluiditäten der angewandten Lösungen entsprechen.

3. Es wurden die Größenänderungen der Filter in wäßrigen Elektrolytlösungen untersucht. Die dabei festgestellte Schrumpfung ist der Konzentration der Lösung proportional. Ein Maximum tritt nicht auf. Die Schrumpfung des Filters läßt einen Zusammenhang mit den Aenderungen der Filtrationsgeschwindigkeit nicht erkennen.

4. Es wird ein Filtrationsapparat beschrieben, in dem unter Drucken bis zu 120 Atm. die zu filtrierende Lösung gerührt werden kann, wodurch Ablagerungen auf dem Filter und dadurch hervorgerufene Verzögerungen der Filtrationsgeschwindigkeit vermieden werden können.

5. An verschiedenen Beispielen wird gezeigt, daß man mit diesem Apparat auch lyophile Kolloide bei guter Filtrationsgeschwindigkeit abfiltrieren und durch Auswaschen von den Kristalloiden befreien kann.

6. Es wird beobachtet, daß ein Ultrafeinfilter (Ces) die Anreicherung von Zucker gestattet.

7. Die Herstellung von Niederschlagsmembranen in Ultrafeinfiltern, die nach dieser Behandlung Zucker zurückhalten, und der zur Erzeugung der Niederschlagsmembranen benutzte Apparat wird beschrieben.

8. Es werden Versuche mit diesen imprägnierten Filtern (Ferrozyankupfer oder Eisenphosphat) gemacht. Mit beiden Filtersorten konnten verschiedene Zucker, auch Hexosen, angereichert werden. Bei der Filtration macht sich der Einfluß der Molekülgröße deutlich bemerkbar.

9. Aus zwei Gründen erweist sich das Ultrafeinfilter als Träger der Niederschlagsmembran dem Pergament überlegen. Es wird zuckerundurchlässiger als Pergament und zeigt dabei eine höhere Filtrationsgeschwindigkeit als dieses.

10. Auf Grund von Filtrationsversuchen an Rübenzuckermelasse wird wahrscheinlich gemacht, daß diese außer dem Karamel noch ein anderes Kolloid enthält.

11. Auch zur Charakterisierung der Filter ergaben die Filtrationsversuche unter Druck Anhaltspunkte. Beim Filtrieren von destilliertem Wasser nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit ab. Der Wasserwert des Filters stellt sich auf einen bestimmten Punkt ein, der um so tiefer liegt, je höher der Druck ist.

12. Die Aenderung des Filters ist in der Hauptsache irreversibel.

13. Die Wirkung ist nie derart, daß eine Erhöhung des Druckes die absolute Geschwindigkeit verringert. Weniger dichte Gallertfilter werden stärker verengt als dichte.

14. Die unter 11—13 genannten Erscheinungen geben Anhaltspunkte für die Auswahl des Filters für die Druckfiltration. Denn ein von vornherein dichtes Filter wird weniger zusammengepreßt als ein zunächst schnell filtrierendes Filter.

Lebenslauf.

Ich, Brunolf Ortwin Brukner, bin am 12. August 1896 in Amsee, Provinz Posen, als Sohn des Zuckerfabrikdirektors Dr. Bruno Brukner und der Frau Marie Brukner, geb. Much, geboren. Ich besuchte die Oberrealschule zu Stralsund. Im Sommer 1914 wurde ich auf einem Ferienaufenthalt in England als Zivilgefangener interniert und kehrte im April 1919 aus der Gefangenschaft zurück. Im September 1919 legte ich an der Oberrealschule zu Stralsund die Reifeprüfung ab, auf die ich mich im Gefangenenlager unter Anleitung des Herrn Prof. Albers (z. Zt. Lektor an der Universität Breslau) hatte vorbereiten können. Von Ostern 1919 bis August 1922 studierte ich in Greifswald. Während der Studienzeit war ich mehrfach in Zuckerfabriken und Milchzuckereien tätig. Seit Ostern 1923 bin ich an der Universität Göttingen immatrikuliert. Meine akademischen Lehrer waren Meisenheimer, Posner, Sieverts, Stark, Nacken, Zsigmondy, Tammann und Reich.

Allen meinen Herren Lehrern möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Zu besonderem Danke bin ich Herrn Prof. Zsigmondy verpflichtet, der mir bei meiner Arbeit stets in liebenswürdigster Weise zur Seite gestanden hat.